



PCT/FR02/03802

REC'D 13 JAN 2003

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 NOV. 2002

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

ret depot

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 VI / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>24 JAN 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>24 JAN. 2002</b> <b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>OA02026/CR</b>		<b>2</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> L'OREAL - DPI Catherine RASSON 6 rue Sincholle 92585 CLICHY CEDEX	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> Composition cosmétique gélifiée par un polymère semi-cristallin			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . . . .	
Adresse	Rue	14 rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 56 81 56	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 56 73 88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>04 JAN 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI <b>0200885</b>		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA02026/CR	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		RASSON	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'OREAL	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Sincholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.81.56	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 24/01/02 Catherine RASSON		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La présente invention se rapporte à une composition constituant une crème et se présentant sous forme d'une émulsion eau-dans-huile (E/H), ladite composition contenant un émulsifiant, une poudre organique et un polymère particulier dans la phase huileuse, et à ses utilisations, notamment dans les domaines cosmétique ou dermatologique.

Dans les domaines cosmétique ou dermatologique, il est courant d'utiliser des compositions constituées d'une émulsion eau-dans-huile (E/H) comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse. Ces émulsions peuvent constituer des crèmes, une crème étant, dans les domaines considérés, des produits malléables et déformables, par opposition aux compositions solides. Les émulsions E/H comportent une phase continue huileuse et permettent donc de former à la surface de la peau, un film lipidique qui prévient la perte d'eau transépidermique et protège la peau des agressions extérieures. Ces émulsions sont particulièrement appropriées pour protéger et nourrir la peau, et en particulier pour traiter les peaux sèches. En outre, le film lipidique formé à la surface de la peau peut aussi augmenter la rémanence des filtres solaires. Ces émulsions ont aussi l'avantage de permettre la protection et le transport des actifs hydrophiles sensibles à l'oxydation.

Toutefois, les émulsions E/H présentent l'inconvénient d'apporter lors de l'application sur la peau, un toucher assez gras du fait que la phase huileuse est la phase externe. Ainsi, ces émulsions sont en général utilisées pour les peaux sèches, étant trop grasses pour être utilisées sur les peaux grasses. De plus, les émulsions E/H n'apportent aucune fraîcheur et sont généralement trop riches en huiles pour être utilisées pendant l'été ou dans les pays chauds.

Par ailleurs, les émulsions E/H présentent des problèmes de stabilité, notamment quand la phase aqueuse est en quantité importante. Les gouttes de phase aqueuse ont alors tendance à s'agréger et à former des amas visibles au microscope. Cette aggrégation est dommageable pour la stabilité des émulsions ; elle favorise d'une part le crémage ou la sédimentation des systèmes fluides, et d'autre part la coalescence des gouttes, conduisant à l'apparition de domaines d'eau, c'est-à-dire de gouttes de phase aqueuse de dimension supérieure à 50 microns. Il est souvent nécessaire, pour stabiliser ces émulsions, d'utiliser un fort taux d'émulsifiants et/ou d'introduire une certaine quantité de facteurs de consistance, tels que les cires. Toutefois, ces facteurs de consistance contribuent à accentuer les défauts cosmétiques (effet poisseux et gras) des émulsions E/H, et il en résulte l'obtention de compositions souvent lourdes. Par ailleurs, en présence de ces facteurs de consistance, il est difficile d'obtenir des émulsions fluides car ces facteurs épaississent les émulsions. De plus, si on augmente fortement la teneur en émulsifiant dans ces émulsions pour remédier à leur instabilité, les émulsions obtenues peuvent se montrer irritantes vis-à-vis de certains types de peau, notamment les peaux sensibles.

Il subsiste donc le besoin d'une émulsion E/H se présentant sous forme de crème, ne présentant pas les inconvénients rencontrés avec celles connues jusqu'à présent, en particulier d'une émulsion au toucher léger et frais, et

présentant une bonne stabilité, même en l'absence des facteurs de consistance habituels de la phase huileuse, notamment même en l'absence de cires.

5 De façon surprenante, la demanderesse a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers en association avec une ou plusieurs poudres organiques permettait de structurer, même en l'absence de cire, les phases huileuses des émulsions E/H et conduisait à une crème de texture légère et fondante, donnant un dépôt non collant et frais.

10 Par "phase huileuse", au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée notamment d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux. Cette phase huileuse est macroscopiquement homogène.

15 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition sous forme d'émulsion eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une poudre organique et au moins un émulsionnant et en ce que la phase huileuse contient  
20 au moins un polymère semi-cristallin solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 70°C, ledit polymère comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie dudit squelette polymérique, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre  
25 supérieure à 2 000.

On entend dans la présente demande par « température ambiante » une température de 25°C.

30 La présence de polymères semi-cristallins permet d'obtenir des textures très fondantes avec un excellent étalement sur la peau. En effet, les propriétés rhéologiques particulières de ces polymères semi-cristallins permettent une fluidification sous l'effet du cisaillement lors de l'application sur la peau. En plus de cela, ces polymères sont intéressants pour leur capacité à se modifier en  
35 fonction de la température de la peau. En effet, le polymère semi-cristallin change d'état en fonction de la température de la peau et de la température de l'environnement. Lorsque la température est inférieure à la température de fusion du polymère, les chaînes de polymère sont rigides et la texture de la composition le contenant est plus compacte et analogue à un baume. Lorsque la température  
40 augmente, les chaînes de polymère se relaxent et la texture de la composition devient plus souple. La texture est donc fonction de la température à l'application, et ainsi, la crème qui apparaît compact dans le pot s'avère en fait très souple lors de l'application sur la peau.

45 En outre, la composition selon l'invention, du fait de l'association des polymères semi-cristallins et des poudres organiques, présente l'avantage d'avoir une texture agréable, avec un toucher soyeux et un effet satiné mais non-brillant en final. En plus, elle permet d'homogénéiser le teint et de protéger la peau des

---

agressions (froid, vent, chaleur). Ainsi, après application sur la peau, la crème selon l'invention constitue une protection contre les agressions et s'adapte au climat.

5 La composition selon l'invention étant destinée à une application topique, notamment sur la peau, les lèvres ou les phanères, elle comprend un milieu physiologiquement acceptable. On entend ici par « milieu physiologiquement acceptable », un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau (y compris l'intérieur des paupières), les lèvres, les ongles ou les cheveux d'êtres  
10 humains. La composition de l'invention peut constituer notamment une composition cosmétique ou dermatologique sous forme d'une crème ou d'un onguent.

15 Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante ou séquence dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette, et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Par "polymères", on entend au sens de  
20 l'invention, des composés comportant au moins 2 motifs répétitifs, de préférence au moins 3 motifs répétitifs et plus spécialement au moins 10 motifs répétitifs. Lorsque la partie cristallisable est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristallisable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un polymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc.

25 De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$  supérieure ou égale à 2000, allant par exemple de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, par exemple de 4 000 à 150 000, et mieux de 4 000 à 99 000.

30 Dans la composition selon l'invention, les polymères semi-cristallins sont avantageusement solubles dans la phase huileuse à au moins 1 % en poids, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes. Par  
35 "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui, si elle était seule, passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un  
40 groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitifs du polymère.

De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase huileuse.

45 De façon préférée, les polymères semi-cristallin utilisés dans la composition de l'invention présentent une température de fusion (ou point de fusion)  $pF$  inférieure à 70°C, de préférence inférieure à 50°C, cette température étant au moins égale

à la température du support kératinique devant recevoir la composition selon l'invention. Le polymère semi-cristallin a une température de fusion  $pF$  telle que  $25^{\circ}C \leq pF < 70^{\circ}C$  et de préférence  $30^{\circ}C \leq pF < 50^{\circ}C$ . La température de fusion peut être mesurée notamment par toute méthode connue et en particulier avec un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère, et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à doubles liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ceux-ci sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

1. les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans le document EP-A-951897 ;
2. les polycondensats et notamment les polycondensats polyesters, aliphatiques ou aromatiques, et les copolyesters aliphatiques/aromatiques ;
3. les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5,156,911 ;
4. les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable à groupement(s) fluoré(s), tels que décrits dans le document WO-A-01/19333 ;
5. et leurs mélanges.

Dans les deux derniers cas (3 et 4), la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

Les polymères cristallins à chaînes latérales cristallisables ou portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable sont décrits ci-dessous.

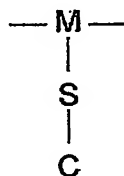
*A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables*

On peut citer en particulier ceux définis dans les documents US-A-5,156,911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou de plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).

Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec, en particulier, la caractéristique d'être solubles ou dispersables dans la phase huileuse, par chauffage au-dessus de leur température de fusion  $pF$ . Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique ;
- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

a) D'une façon générale les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins. Ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



où M représente un atome du squelette polymérique, S représente un espaceur et C représente un groupe cristallisable.

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe  $(\text{CH}_2)_n$  ou  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  ou  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ , linéaire ou ramifié ou cyclique, n étant un nombre entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques (alkyle), elles comportent au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone, et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle comportant de 14 à 24 atomes de carbone ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{24}$ ). Il peut s'agir de chaînes alkyle hydrocarbonées (atomes de carbone et d'hydrogène) ou chaînes alkyle fluorées ou perfluorées (atomes de carbone, atomes de fluor et éventuellement atomes d'hydrogène). Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemples de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en  $\text{C}_{14}\text{-C}_{24}$  ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{24}$  signifie que le groupe alkyle comporte de 14 à 24 atomes de carbone) ; les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en  $\text{C}_{11}\text{-C}_{15}$  (groupe alkyle avec 11 à 15 atomes de carbone) ; les N-alkyl (méth)acrylamides en  $\text{C}_{14}$  à  $\text{C}_{24}$  avec ou sans atome de fluor (groupe alkyle avec 14 à 24 atomes de carbone) ; les esters



5 vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en  $C_{14}$  à  $C_{24}$  (groupe alkyle avec 14 à 24 atomes de carbone), une chaîne perfluoroalkyle comportant au moins 6 atomes de fluor ; les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en  $C_{14}$  à  $C_{24}$  (groupe alkyle avec 14 à 24 atomes de carbone), une chaîne perfluoroalkyle comportant au moins 6 atomes de fluor ; les alpha-oléfines en  $C_{14}$  à  $C_{24}$  (groupe alkyle avec 14 à 24 atomes de carbone), comme par exemple l'octadécène ; les para-alkyl styrènes en  $C_{14}$  à  $C_{24}$  (groupe alkyle avec 14 à 24 atomes de carbone), leurs mélanges.

10 Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment comportant de 8 à 24 atomes de carbone ( $C_8$  à  $C_{24}$ ), sauf mention exprès.

15 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un diisocyanate.

20 Lorsque les polymères utilisés dans la composition de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

$\alpha$ ) avec Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :  
 - Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un NN-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le NN-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl-caprolactame, soit un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

35 - Lorsque Y est un monomère non polaire, il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou le styrène substitué par un groupe alkyle comportant de 1 à 10 atomes de carbone ( $C_1$  à  $C_{10}$ ), comme l' $\alpha$ -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

40  $\beta$ ) avec Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires, Z ayant la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

45 De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont choisis parmi les homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en  $C_{14}$ - $C_{24}$  ; les copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique ; et leurs mélanges. Il peut s'agir par exemple comme copolymères, des copolymères

d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl (méth)acrylamide avec un groupe alkyle en  $C_{14}$  à  $C_{24}$ , avec la N-vinylpyrrolidone, l'hydroxyéthyl (méth)acrylate ; ou leurs mélanges.

*B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable*

5 Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersables dans la phase huileuse par chauffage au-dessus de leur point de fusion pF. Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

10 On peut utiliser :

1) Les polymères définis dans le document US-A-5,156,911 ;

2) Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

15 - cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthyl-norbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinylnorbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène, ou leurs mélanges ;

20 - avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges.

25 Ces copolymères séquencés peuvent être en particulier les copolymères (éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères blocs (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène).

30 On peut aussi utiliser ceux résultant de la copolymérisation séquencée d'au moins 2  $\alpha$ -oléfines en  $C_2$ - $C_{18}$  et mieux en  $C_2$ - $C_{12}$ , tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

35 3) Les copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

40 . Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.  
 . Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le  
 45 poly(isoprène) hydrogéné.

Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ε-caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article D6 "Melting behavior of poly(ε-caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).

5 β) les copolymères séquencés poly(butylènetéréphthalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article D7 "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

10 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles D8 "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) et D9 "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068 (1997).

15 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général D10 "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

20 Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être non réticulés ou réticulés en partie, du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase huileuse par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être  
25 due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère, comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes portées par le polymère.

30 De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

35 A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure D11 "Intelimer® polymers". Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente. On peut citer notamment le « Landec IP22 », ayant une température de fusion pF de 56°C, qui  
40 est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du document US-A-5,156,911, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C<sub>5</sub> à C<sub>16</sub> ayant un pF allant de 20°C à 35°C,  
45 et plus particulièrement ceux résultant de la copolymérisation :

. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport 1/16/3,

. d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport 1/19,

d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,

d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport 5/85/10,

5. d'acide acrylique, de polyoctadécylméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.

On peut aussi utiliser le polymère « Structure O » commercialisé par la société National Starch, tel que celui décrit dans le document US-A-5,736,125, de pF 44°C, ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans le document US-A-5,519,063 ou EP-A-0550745, et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans les documents US-A-5,519,063 et EP-A-0550745, et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

- 25 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les polymères semi-cristallins utilisés ne comportent pas de groupement carboxylique.

La quantité de polymère est choisie selon la finalité de la composition désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. La composition de l'invention se présente sous forme d'une crème, c'est-à-dire un produit souple par opposition à un produit solide tel qu'un stick. Une crème a une viscosité à la température ambiante (25°C) allant généralement d'environ 2 à 250 poises, soit 0,2 à 25 Pa.s, de préférence d'environ 5 à 240 poises, soit 0,5 à 24 Pa.s, et mieux 50 à 200 poises, soit 5 à 20 Pa.s, cette viscosité étant mesurée avec un Rhéomat 180.

En pratique, la quantité totale de polymère semi-cristallin représente de 0,1 à 50 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition, de préférence 0,5 à 20 % en poids et mieux de 1 à 10 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

La phase huileuse gélifiée par le polymère semi-cristallin constitue la phase continue de l'émulsion E/H. Elle peut être présente en une quantité allant par exemple de 10 à 95 % en poids, de préférence de 10 à 60 % en poids et mieux de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 45 Cette phase huileuse contient au moins une huile, et elle peut contenir plusieurs huiles et éventuellement un ou plusieurs autres corps gras.

Comme huiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale, telles que le perhydrosqualène ;
  - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides liquides d'acides gras comportant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'arara, de tournesol, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ;
  - les esters et les éthers de synthèse, notamment d'acides gras, comme les huiles de formules  $R^1COOR^2$  et  $R^1OR^2$  dans laquelle  $R^1$  représente le reste d'un acide gras comportant de 8 à 29 atomes de carbone, et  $R^2$  représente une chaîne hydrocarbonée, ramifiée ou non, contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéaryl-malate, le citrate de triisocétyle, les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les esters de polyol, comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol et le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythryle ;
  - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, tels que les huiles de paraffine, volatiles ou non, et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam® ;
  - les alcools gras ayant de 8 à 26 atomes de carbone, comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique et leur mélange (alcool cétylstéarylique), l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ou l'alcool linoléique ;
  - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celles décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
  - les huiles de silicone comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non à chaîne siliconée linéaire ou cyclique, liquides ou pâteux à température ambiante, notamment les cyclopolydiméthylsiloxanes (cyclométhicones) telles que la cyclohexasiloxane ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényltriméthicones, les phényldiméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphénylsiloxanes, les diphenyl-diméthicones, les diphenylméthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyltriméthyl-siloxysilicates, et les polyméthylphénylsiloxanes ;
  - leurs mélanges.
- On entend par « huile hydrocarbonée » dans la liste d'huiles citées ci-dessus, toute huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement des groupements ester, éther, fluoré, acide carboxylique et/ou alcool.

Les autres corps gras pouvant être présents dans la phase huileuse sont par exemple les acides gras comportant de 8 à 30 atomes de carbone, comme l'acide stéarique, l'acide laurique, l'acide palmitique et l'acide oléique ; les cires comme la lanoline, la cire d'abeille, la cire de Carnauba ou de Candellila, les cires de paraffine, de lignite ou les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite, les huiles végétales hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène, les cires de Fischer-Tropsch ; les gommes telles que les gommes de silicone (diméthiconol) ; les résines de silicone telles que la trifluorométhyl-C1-4-alkyldiméthicone et la trifluoropropyldiméthicone ; les élastomères de silicone comme les produits commercialisés sous les dénominations « KSG » par la société Shin-Etsu, sous les dénominations « Trefil », « BY29 » ou « EPSX » par la société Dow Corning ou sous les dénominations « Gransil » par la société Grant Industries ; ainsi que les élastomères de silicone comportant une ou plusieurs chaînes oxyalkylénés et notamment oxyéthylénés, tels que le produit commercialisé sous la dénomination « KSG 21 » par la société Shin-Etsu ; et leurs mélanges.

Ces corps gras peuvent être choisis de manière variée par l'homme du métier afin de préparer une composition ayant les propriétés, par exemple de consistance ou de texture, souhaitées.

L'émulsionnant de la composition selon l'invention a généralement une valeur de HLB (hydrophile-lipophile balance) allant de 1 à 8.

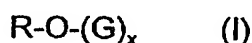
L'émulsionnant peut être choisi par exemple parmi les émulsionnants siliconés, les alkylpolyglycosides (APG), les émulsionnants non ioniques dérivés d'acide gras et de polyol, les polyoléfines à terminaison succinique et leurs mélanges.

Comme émulsionnants siliconés pouvant entrer dans la composition selon l'invention, on peut citer par exemple les diméthicone copolyols et les alkyl diméthicone copolyols. Comme diméthicone copolyol, on peut citer par exemple le mélange de diméthicone copolyol et de diméthicone (polydiméthylsiloxane) (10/90) commercialisé par la société Dow Corning sous la dénomination DC3225C. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise comme émulsionnant siliconé un alkyl diméthicone copolyol ayant un radical alkyle comportant de 10 à 22 atomes de carbone, tel que le cétyl diméthicone copolyol comme le produit commercialisé sous la dénomination Abil EM-90 par la société Goldschmidt et comme le mélange de cétyl diméthicone copolyol, d'isostearate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE 09 par la société Goldschmidt ; le lauryl diméthicone copolyol et par exemple le mélange d'environ 91 % de lauryl diméthicone copolyol et d'environ 9 % d'alcool isostéarylique, commercialisé sous la dénomination Q2-5200 par la société Dow Corning, et leurs mélanges.

Comme émulsionnants non ioniques dérivés d'acide gras et de polyol, on peut utiliser notamment les esters d'acide gras et de polyol, l'acide gras ayant notamment une chaîne alkyle en C8-C24, et les polyols étant par exemple le

glycérol et le sorbitan. Comme esters d'acide gras et de polyol, on peut citer notamment les esters d'acide isostéarique et de polyols, les esters d'acide stéarique et de polyols, et leurs mélanges, en particulier les esters d'acide isostéarique et de glycérol et/ou de sorbitan, par exemple l'isostéarate de polyglycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34 par la société Goldschmidt, l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987 par la société ICI, l'isostéarate de sorbitan et de glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986 par la société ICI, le mélange d'isostéarate de sorbitan et d'isostéarate de polyglycérol (3 moles) commercialisé sous la dénomination Arlacel 1690 par la société Unigema. et leurs mélanges.

L'émulsionnant peut être choisi aussi parmi les alkylpolyglycosides ayant un HLB inférieur à 7, par exemple ceux représentés par la formule générale (I) suivante :



dans laquelle R représente un radical alkyle ramifié et/ou insaturé, comportant de 14 à 24 atomes de carbone, G représente un sucre réduit comportant de 5 à 6 atomes de carbone, et x désigne une valeur allant de 1 à 10 et de préférence de 1 à 4, et G désigne notamment le glucose, le fructose ou le galactose.

Le radical alkyle insaturé peut comprendre une ou plusieurs insaturations éthyléniques, et en particulier une ou deux insaturations éthyléniques.

Comme alkylpolyglycosides de ce type, on peut citer les alkylpolyglucosides (G=glucose dans la formule (I)), et notamment les composés de formule (I) dans laquelle R représente plus particulièrement un radical oléyle (radical insaturé en C18) ou isostéaryle (radical saturé en C18), G désigne le glucose, x est une valeur allant de 1 à 2, notamment l'isostéaryl-glucoside, l'oléyl-glucoside et leurs mélanges. Cet alkylpolyglucoside peut être utilisé en mélange avec un co-émulsionnant, plus spécialement avec un alcool gras et notamment un alcool gras ayant la même chaîne grasse que celle de l'alkylpolyglucoside, c'est-à-dire comportant de 14 à 24 atomes de carbone et ayant une chaîne ramifiée et/ou insaturée, et par exemple l'alcool isostéarylique quand l'alkylpolyglucoside est l'isostéaryl-glucoside, et l'alcool oléylique quand l'alkylpolyglucoside est l'oléyl-glucoside, éventuellement sous forme d'une composition autoémulsionnante, comme décrit par exemple dans le document WO-A-92/06778. On peut utiliser par exemple le mélange d'isostéaryl-glucoside et d'alcool isostéarylique, commercialisé sous la dénomination Montanov WO 18 par la société SEPPIC.

Comme polyoléfines à terminaison succinique, on peut citer notamment les polyisobutylènes à terminaison succinique estérifiée et leurs sels, notamment les sels de diéthanolamine, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Lubrizol 2724, Lubrizol 2722 et Lubrizol 5603 par la société Lubrizol.



L'émulsionnant est de préférence utilisé en une quantité en matière active allant par exemple de 0,1 à 20 % et de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 L'émulsionnant est généralement introduit dans la phase huileuse de l'émulsion.

10 La phase aqueuse de la composition de l'invention représente généralement de 5 à 90 % en poids et de préférence de 20 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition. Elle peut contenir, outre l'eau, des solvants tels que les alcools primaires comportant de 1 à 6 atomes de carbone comme l'éthanol, ou les polyols comme le butylène glycol, la glycérine, le sorbitol, l'hexylène glycol, le propylène glycol et l'isoprène glycol, ou des sucres comme le glucose, le fructose. Le ou les solvants peuvent être présents en une quantité allant de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Comme poudres organiques qui peuvent être utilisées dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple, les particules de polyamide et notamment celles vendues sous les dénominations ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les microsphères à base de copolymères acryliques, 20 telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ méthacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les microsphères de polyméthacrylate de méthyle, commercialisées sous la dénomination MICROSPHERE M-100 par la société Matsumoto ou sous la dénomination COVABEAD LH85 par la société Wackherr ; les poudres de 25 copolymère éthylène-acrylate, comme celles commercialisées sous la dénomination FLOBEADS par la société Sumitomo Seika Chemicals ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment, les microsphères formées d'un terpolymère de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate et commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la 30 société Kemanord Plast sous les références 551 DE 12 (granulométrie d'environ 12  $\mu\text{m}$  et masse volumique 40  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), 551 DE 20 (granulométrie d'environ 30  $\mu\text{m}$  et masse volumique 65  $\text{kg}/\text{m}^3$ ), 551 DE 50 (granulométrie d'environ 40  $\mu\text{m}$ ), ou les microsphères commercialisées sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que 35 les poudres d'amidon, notamment d'amidons de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, telles que les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les microbilles de résine de silicone telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone, notamment 40 TOSPEARL 240 ; et leurs mélanges. La ou les poudres organiques peuvent être présentes par exemple en une quantité allant de 0,5 à 10 % en poids et de préférence de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

45 On peut y ajouter une ou plusieurs charges minérales, comme par exemple la silice ; les oxydes métalliques tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc ; le mica ; et leurs mélanges. La quantité de charge(s) minérale(s) peut aller par exemple de 0,05 à 20 % en poids et mieux 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.



Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la ou les poudres organiques sont ajoutées à la composition après mélange des phases aqueuse et huileuse.

- 5 La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi parmi les épaississants ou gélifiants, les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les dispersants, les neutralisants, les actifs lipophiles ou hydrophiles, les électrolytes tels que le sulfate de magnésium ou le chlorure de sodium, et  
10 leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition selon les quantités généralement utilisées dans le domaine cosmétique et dermatologique et notamment à raison de 0,01 à 50% du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 20%. L'eau peut représenter jusqu'à 90 % du poids total de la composition.
- 

- 15 Comme actifs, on peut citer par exemple les hydratants et par exemple les hydrolysats de protéines et les polyols tels que la glycérine, les glycols comme les polyéthylène glycols, et les dérivés de sucre ; les extraits naturels ; les oligomères procyanidoliques ; les vitamines comme la vitamine E (tocophérol) et  
20 ses dérivés (par exemple acétate), la vitamine A (rétinol) et ses dérivés (par exemple palmitate de rétinyle), la vitamine C (acide ascorbique) et ses dérivés (par exemple palmitate d'ascorbyle), les dérivés de ces vitamines étant notamment des esters dont le palmitate et l'acétate ; les acides gras essentiels ; les sphingolipides et céramides ; les composés auto-bronzants tels que la DHA (dihydroxyacétone) ; les filtres solaires comme par exemple  
25 l'octylméthoxycinnamate (Parsol MCX), la 3-benzophénone (Uvinul M40), le butylméthoxydibenzoyl-méthane (Parsol 1789) ; l'urée ; les dépigmentants tels que l'acide kojique et l'acide caféique ; les bêta-hydroxyacides tels que l'acide salicylique et ses dérivés ; les alpha-hydroxyacides tels que l'acide lactique,  
30 l'acide citrique et l'acide glycolique ; les rétinoïdes tels que le rétinol et ses esters, le rétinol, les caroténoïdes ; et leurs mélanges.

- Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés  
35 avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

- La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut  
40 être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de fusion (pF), à y ajouter le ou les émulsionnants et autres constituants de la phase huileuse, à préparer la phase aqueuse à chaud (70 à 80°C environ) et à introduire la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation, puis à ajouter la ou les poudres à chaud ou à froid.

- 45 La composition selon l'invention trouve son application dans un grand nombre de traitements notamment cosmétiques de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, des ongles, et/ou des muqueuses. Elle peut être utilisée pour tout type
-

de peaux, et en particulier pour le soin, le traitement, le nettoyage et/ou la protection notamment solaire, de la peau, des cheveux et/ou des lèvres ou des muqueuses, et pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres, ainsi que pour la préparation d'une crème destinée au traitement de la peau, plus particulièrement de la peau grasse.

La composition de l'invention peut constituer aussi une composition de maquillage après ajout de pigments et/ou colorants, et elle peut constituer en outre une base de maquillage (crème mise avant le fond de teint ou la poudre) très efficace et permettant une bonne adhérence de la couche de maquillage constituée par le fond de teint ou la poudre.

Aussi, la présente invention a pour objet l'utilisation cosmétique d'une composition cosmétique telle que définie ci-dessus, pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.

La présente invention a encore pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'une crème destinée au traitement des peaux grasses.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont données en pourcentage massique.

### 30 I) Exemples de fabrication de polymères semi-cristallins

#### Exemple 1 : Polymère acide de point de fusion de 40°C

Dans un réacteur d'1 litre muni d'une agitation centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 120 g d'huile de Parléam® (huile minérale) que l'on chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A 80°C, on introduit en 2h le mélange C<sub>1</sub> suivant :

40 g de cyclohexane + 4 g de Triganox 141 [ 2,5 bis (2-éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].

30 min après le début de la coulée du mélange C<sub>1</sub>, on introduit en 1h30 le mélange C<sub>2</sub> constitué de :

190 g d'acrylate de stéaryle + 10 g d'acide acrylique + 400 g de cyclohexane.

A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel.

On obtient alors le polymère à 60 % en poids en matière active dans l'huile de Parléam®.

Sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de 35 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa température de fusion pF est de  $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , mesurée par D.S.C.

5

### Exemple 2 : Polymère basique de point de fusion de $38^\circ\text{C}$

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de la N-Vinyl Pyrrolidone en lieu et place de l'acide acrylique.

10

Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans l'huile de Parléam®, sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de 38 000 et son pF de  $38^\circ\text{C}$ .

15

### Exemple 3 : Polymère Acide de point de fusion de $60^\circ\text{C}$

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans l'huile de Parléam®. Sa masse moléculaire moyenne en poids  $M_w$  est de 42 000 et son pF de  $60^\circ\text{C}$ .

20

### Exemple 4 : Polymère basique de point de fusion de $58^\circ\text{C}$

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 2, sauf que l'on utilise de l'acrylate de béhényle en lieu et place de l'acrylate de stéaryle. Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans l'huile de Parléam®. Son  $M_w$  est de 45 000 et son pF est de  $58^\circ\text{C}$ .

25

30

## II) Exemples de composition

### Exemple 5 : crème de soin

35

#### Phase huileuse

Copolymère acrylate de stéaryle/N-vinylpyrrolidone à 60%		
en matière active dans l'huile de Parléam® selon exemple 2	2	%
Isohexadécane	15	%
40 Huile de silicone	10	%
Cétyl diméthicone copolyol		
(Abil EM90 de la société Goldschmidt)	1,5	%
Isostéarate de Polyglycérole (Isolan GI 34)	0,5	%

45

#### Phase aqueuse

Glycérine	3	%
Sulfate de magnésium	0,7	%
Conservateurs	qs	%

Eau déminéralisée qsp 100 %

*Poudre organique*  
Poudre d'amidon 3 %

5

Mode opératoire : on chauffe chacune des phases à chaud ( $>70^{\circ}\text{C}$ ), puis on disperse la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation. On refroidit à  $40^{\circ}\text{C}$  et on ajoute la poudre d'amidon.

10

On obtient une crème de soin blanche, soyeuse, douce et glissante à l'application. L'aspect dans le pot est compact mais au toucher, la crème fond pour s'étaler facilement avec une sensation de fraîcheur. La peau devient plus douce, plus soyeuse et mieux hydratée.

15

### Exemple 6 : crème de soin

#### *Phase huileuse*

20	Copolymère acrylate de stéaryle/acide acrylique à 60% en matière active dans l'huile de Parléam® selon exemple 1	2	%
	Isohexadécane	15	%
	Huile de silicone	8	%
	Huile minérale	2	%
25	Cétyl diméthicone copolyol (Abil EM90 de la société Goldschmidt)	1,5	%
	Isostéarate de Polyglycérole (Isolan GI 34)	0,5	%
	Mica-oxyde de titane (Flamenco Red 420 C de la Société Engelhard)	1	%

30

#### *Phase aqueuse*

	Glycérine	3	%
	Sulfate de magnésium	0,7	%
	Conservateurs	qs	%
35	Eau déminéralisée	qsp 100	%

#### *Poudre organique*

	Microsphères chlorure de vinylidene/acrylonitrile/methacrylate (Expancel 551 DE)	0,5	%
--	--	-----	---

40

Mode opératoire : on chauffe chacune des phases à chaud ( $>70^{\circ}\text{C}$ ), puis on disperse la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation. On refroidit à  $40^{\circ}\text{C}$  et on ajoute la poudre organique.

45

On obtient une belle crème nacrée, douce et glissante à l'application. Cette crème s'étale facilement sur la peau en donnant une sensation de fraîcheur et en laissant la peau douce et satinée.

**Exemple 7 : crème de soin**

5	<i>Phase huileuse</i>		
	Copolymère acrylate de stéaryle/N-vinylpyrrolidone à 60% en matière active dans l'huile de Parléam® selon exemple 2	3	%
	Isohexadécane	8	%
	Huile de silicone volatile	3	%
10	Perhydrosqualène végétal raffiné	5	%
	Isostéarate de sorbitan/isostéarate de polyglycérol (3 moles) (Arlacel 1690)	4	%
	Isostéarate de Polyglycérole (Isolan GI 34)	0,5	%
<hr/>			
15	<i>Phase aqueuse</i>		
	Glycérine	3	%
	Sulfate de magnésium	0,7	%
	Conservateurs	qs	%
	Eau déminéralisée	qsp 100	%
20	<i>Poudre organique</i>		
	Poudre de polyamide (Orgasol 2002 NAT COS)	3	%
	Parfum	0,5	%
25	<u>Mode opératoire</u> : on chauffe chacune des phases à chaud (>70°C), puis on disperse la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation. On refroidit à 40°C et on ajoute la poudre de polyamide et le parfum.		
30	On obtient une belle crème blanche, riche et confortable, convenant en particulier pour les peaux normales à sèches.		

**Exemple 8 : Crème de teint**

35	<i>Phase huileuse</i>		
	Copolymère acrylate de stéaryle/N-vinylpyrrolidone à 60% en matière active dans l'huile de Parléam® selon exemple 2	2	%
	Isohexadécane	10	%
40	Huile de silicone volatile	7	%
	Isononylnonanoate	5	%
	Huile d'amande douce	0,5	%
	Mélange d'isostéarylglucoside et d'alcool isostéarique (Montanov WO18 de Seppic)	5	%
45	Isostéarate de Polyglycérole (Isolan GI34 de Goldschmidt)	0,5	%
	Oxydes de fer (brun, jaune et noir) enrobés	5	%

*Phase aqueuse*

	Glycérine	3	%
	Sulfate de magnésium	0,7	%
	Conservateurs	qs	%
5	Eau déminéralisée	qsp 100	%

*Poudres organiques*

	Poudre de polyamide (Orgasol 2002 NAT COS)	6	%
	Poudre de polyéthylène	4	%
10	Parfum	0,5	%

Mode opératoire : on chauffe la phase huileuse et la phase aqueuse à environ 70°C, puis on disperse la phase aqueuse dans la phase huileuse sous agitation. On refroidit à 50°C, ensuite on ajoute la poudre organique. On refroidit sous très faible agitation.

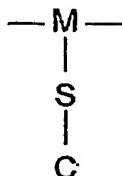
On obtient une belle crème colorée, douce et non-grasse au toucher, qui s'étale facilement et qui lisse la peau et homogénéise le teint.

## REVENDICATIONS

1. Composition sous forme d'émulsion eau-dans-huile, comportant une phase aqueuse dispersée dans une phase huileuse, caractérisée en ce qu'elle contient  
5 au moins une poudre organique et au moins un émulsionnant et en ce que la phase huileuse contient au moins un polymère semi-cristallin solide à température ambiante et ayant une température de fusion inférieure à 70°C, ledit polymère comportant a) un squelette polymérique et b) au moins une chaîne organique latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable  
10 faisant partie dudit squelette polymérique, ledit polymère ayant une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité à 25°C allant d'environ 0,2 à 25 Pa.s.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère a une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 3 000 à 500 000 et mieux de 4 000 à 99 000.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est soluble dans la phase huileuse à au moins 1 % en poids à une température supérieure à sa température de fusion.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère a une température de fusion pF telle que  $30^{\circ}\text{C} \leq \text{pF} < 50^{\circ}\text{C}$ .
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi :  
- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,  
- les polycondensats polyesters aliphatiques ou aromatiques et les copolyesters aliphatiques/aromatiques,  
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable, et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence  
35 cristallisable,  
- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable à groupement(s) fluoré(s),  
- et leurs mélanges.
- 40 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les homopolymères et copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou de plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).
- 45 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les homopolymères et
-

copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) de formule X :

5



10 où M représente un atome du squelette polymérique, S représente un espaceur et C représente un groupe cristallisable.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les homopolymères et  
15 copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>, les N alkyl (méth)acrylamides en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub> avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou  
20 perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les alpha-oléfinés en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, et leurs mélanges.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
25 caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub> ; des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile ; et leurs mélanges.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
30 caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl (méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, avec la N-vinylpyrrolidone, l'hydroxyéthyl (méth)acrylate ; ou leurs mélanges.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
35 caractérisée en ce que le polymère représente de 0,1 à 50 % en poids de matière active, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
40 caractérisée en ce que la phase huileuse représente de 10 à 95 % en poids et de préférence de 10 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
45 caractérisée en ce que la phase huileuse contient au moins une huile choisie parmi les huiles hydrocarbonées d'origine animale, les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, les esters et les éthers de synthèse, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, les alcools gras ayant de



8 à 26 atomes de carbone, les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées, les huiles de silicone, et leurs mélanges.

5 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse contient en outre un ou plusieurs corps gras choisis parmi les acides gras, les alcools gras, les cires, les gommes, les résines de silicone, les élastomères de silicone, et leurs mélanges.

10 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsifiant a un HLB de 1 à 8.

15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsifiant est choisi parmi les émulsifiants siliconés, les émulsifiants non ioniques dérivés d'acide gras et de polyol; les alkylpolyglycosides, les polyoléfines à terminaison succinique; et leurs mélanges.

20 18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'émulsifiant siliconé est choisi parmi les diméthicone copolyols et les alkyl diméthicone copolyols.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsifiant est choisi parmi les alkylpolyglycosides représentés par la formule générale (I) suivante :

25 
$$R-O-(G)_x \quad (I)$$

30 dans laquelle R représente un radical alkyle ramifié et/ou insaturé, comportant de 14 à 24 atomes de carbone, G représente un sucre réduit comportant de 5 à 6 atomes de carbone, x désigne une valeur allant de 1 à 10, et G désigne le glucose, le fructose ou le galactose.

35 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsifiant est choisi parmi les esters d'acide isostérique et de polyols, les esters d'acide stéarique et de polyols, et leurs mélanges.

40 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsifiant est présent en une quantité en matière active allant de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

45 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la poudre organique est choisie parmi les particules de polyamide; les poudres de polyéthylène; les microsphères à base de copolymères acryliques; les microsphères de polyméthacrylate de méthyle; les poudres de copolymère éthylène-acrylate; les poudres expansées; les poudres d'amidon; et leurs mélanges.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la poudre organique est présente en une quantité allant de 0,1 à 20 % en poids et de préférence de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de crème.
- 10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique ou dermatologique.
- 15 26. Utilisation cosmétique d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, pour le traitement, la protection, le soin, le démaquillage et/ou le nettoyage de la peau, des lèvres et/ou des cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des lèvres.
- 20 27. Procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris du cuir chevelu, des cheveux, et/ou des lèvres, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, les cheveux et/ou les lèvres, une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.
- 25 28. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 pour la fabrication d'une crème destinée au traitement des peaux grasses.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02026/CR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0200885	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Composition cosmétique gélifiée par un polymère semi-cristallin			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LENNON	
Prénoms		Paula	
Adresse	Rue	24 rue Boyer-Barret	
	Code postal et ville	75014	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Le 24/01/02			
Catherine RASSON			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**